

174

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 595 091

(21) N° d'enregistrement national :

86 02922

(51) Int Cl⁴ : C 03 C 21/00, 3/087.

(12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 3 mars 1986.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 36 du 4 septembre 1987.

(60) Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

(71) Demandeur(s) : SAINT-GOBAIN VITRAGE S.A. — FR.

(72) Inventeur(s) : Jean Demeester.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Sabine Doumayrou, Saint-Gobain Re-
cherche.

(54) Procédé d'amélioration de la résistance mécanique d'un verre sodocalcique par trempe chimique.

(57) L'invention concerne le renforcement d'articles en verre
sodocalcique et a plus particulièrement pour objet un procédé
de renforcement, lié à la trempe chimique, qui accroît encore
les propriétés mécaniques des articles traités.

Selon l'invention, on fait précéder la trempe chimique d'un
traitement thermique au-dessus de la température de ramollis-
sement dilatométrique de l'article en verre.

On constate une amélioration sensible des contraintes de
rupture.

FR 2 595 091 - A1

5

PROCEDE D'AMELIORATION DE LA RESISTANCE MECANIQUE
D'UN VERRE SODO CALCIQUE PAR TREMPE CHIMIQUE.

10

La présente invention concerne le renforcement d'articles en
15 verre, par trempe chimique, en vue d'accroître leurs propriétés
mécaniques, et notamment leur résistance à la rupture.

L'invention concerne plus particulièrement l'application de
cette technique à des articles en verre sodo-calcique utilisées notam-
ment en tant que vitrages de véhicule à moteur ou de bâtiment. Des vi-
20 trages en verre possédant des propriétés mécaniques particulièrement
élevées sont recherchés en particulier dans le domaine de l'aviation
où ils sont soumis à des efforts importants, et où les tests
d'homologation sont particulièrement sévères.

Il est bien connu que la résistance mécanique d'un article en
25 verre est liée à l'état de sa surface. L'altération de la surface du
verre peut avoir des origines multiples : rayures, éraflures, marques
microscopiques de surface qui constituent autant de microfissures pré-
sentes plus ou moins profondément dans le verre. L'existence de ces dé-
fauts de surface combinée à la fragilité du verre ne lui permet pas de
30 fluer pour détendre localement des contraintes très élevées au voisina-
ge de ces défauts. Il en résulte, lorsque la surface est soumise à un
effort d'extension d'origine externe, l'apparition de fractures due à
la propagation de ces microfissures. Mais, si le verre présente une
faible résistance à l'extension, sa résistance à la compression est
35 élevée et cette propriété a été à l'origine des procédés maintenant
courants de renforcement du verre, par voie de trempe thermique ou de
trempe chimique.

Ces deux procédés ont pour objet de créer des compressions
permanentes de surface qui s'opposent à la propagation des microfissu-

res sous l'effet de contraintes d'extension d'origine externe. La compression des couches superficielles du verre est équilibrée par une extension à l'intérieur. Suivant les techniques mises en oeuvre, les tensions de compression ainsi créées en surface ont des valeurs plus ou moins élevées, et les couches mises en compression sont plus ou moins profondes.

En vue d'obtenir des articles en verre, qui, en raison des applications envisagées, doivent présenter des propriétés mécaniques, notamment une résistance à la flexion, les plus élevées possibles, il est souhaitable d'obtenir des compressions de surface élevées. La technique de trempe chimique permettant d'obtenir les valeurs de compression les plus élevées constitue donc théoriquement le traitement le plus efficace.

Dans la technique de trempe chimique, plusieurs mécanismes ont été utilisés. Une technique préférée, en raison des possibilités plus fortes de renforcement et des risques minimums de déformation de la matière, consiste en un échange d'ions dit à basse température. Selon ce mécanisme, un échange d'ions relativement gros contre des ions relativement petits contenus dans le verre s'effectue à la surface du verre sans réarrangement moléculaire appréciable et relachement conséquent des contraintes dans le verre. Il demande donc l'observation de températures qui, tout en étant suffisantes pour assurer l'échange d'ions, soient inférieures à la température de contraintes (Strain point). Cette température correspond à une viscosité de 10^{14,5} poises. Elle est définie (norme NF B 30.010) comme étant la température à laquelle les contraintes internes sont pratiquement relâchées en quatre heures.

Par ailleurs, ce traitement correspondant à une diffusion des ions, un paramètre cinétique vient s'ajouter au paramètre température. La cinétique de la diffusion est elle-même fortement dépendante de la composition du verre traité. On a pu constater que lorsqu'on trempe chimiquement par échange d'ions une feuille de verre classique à base de soude et de chaux, la vitesse d'échange des ions est assez lente.

L'invention propose un procédé lié à la trempe chimique qui améliore encore les propriétés de résistance mécanique d'un article en verre trempé dont la composition est à base de soude et de chaux.

L'invention a aussi pour objet d'augmenter la résistance mécanique du verre, non seulement localement, mais globalement, en réduisant la dispersion des valeurs des résistances mécaniques observées.

A cette fin, l'invention a pour objet un procédé de renforcement d'un article en verre caractérisé en ce qu'on soumet un verre comprenant essentiellement les constituants suivants, pris dans les proportions pondérales ci-après :

| | | | | | |
|---|-------------------|-----------|--------------------------------|---|-------|
| 5 | SiO ₂ | 71 à 74 % | Fe ₂ O ₃ | 0 | à 1 % |
| | Na ₂ O | 12 à 15 % | Al ₂ O ₃ | 0 | à 1 % |
| | K ₂ O | 0 à 1 % | SO ₃ | 0 | à 1 % |
| | CaO | 8 à 12 % | TiO ₂ | 0 | à 1 % |
| | MgO | 2 à 5 % | | | |

10 à un traitement thermique à une température supérieure à son point de ramollissement dilatométrique (T_D ou température de déformation), puis à une trempe chimique consistant à plonger l'article en verre dans un bain de sels fondus, à une température au moins égale à environ 400°C, mais inférieure à la température de contrainte, pendant une durée au
15 moins égale à environ 48 heures.

A la suite de ce traitement, le verre comprend une zone superficielle en compression, et une zone interne en extension. Il comprend au moins deux métaux alcalins dont les atomes ont des diamètres différents, la concentration du métal alcalin dont les atomes sont de
20 plus grand diamètre étant plus grande dans la zone en compression que dans la zone interne en fusion.

Le point de ramollissement dilatométrique est défini par la NF B 30.010 comme la température correspondant à l'équilibre entre la dilatation et l'affaissement, et à une viscosité de 10¹¹ à 10¹² po.

25 Cette étape de traitement thermique selon l'invention se montre déterminante pour l'amélioration de l'état de surface du verre, et elle permet par la suite à la trempe chimique de s'exercer avec une efficacité maximale. En effet, il semble que le traitement thermique préalable a fortement atténué les microfissures, et le cas échéant les a
30 totalement cicatrisées.

De nombreuses solutions de sels fondus connues en tant que solutions échangeuses d'ions dans le cadre de la trempe chimique sont utilisables dans le cadre de l'invention.

On procède généralement par immersion d'un article en verre
35 selon l'invention dans un bain de sels fondus de potassium, permettant l'échange entre les ions sodium du verre et les ions potassium du bain. On peut citer comme exemple de sels, pris séparément ou en combinaison, le nitrate de potassium, le chlorure de potassium, le sulfate de potassium, le carbonate de potassium... La seule condition imposée aux

- bains de sels porte sur leur température d'utilisation. Il faut qu'aux températures nécessaires à l'échange d'ions, il ne se produise pas de décomposition des sels. Par ailleurs, il ne faut pas que la température excède celle à laquelle il se produirait un relâchement des contraintes de compression nées de l'échange d'ions. Des exemples de tels bains sont cités notamment dans le brevet français FR 1 375 282.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront au cours de la description suivante d'un exemple de réalisation.

- 10 On opère selon l'invention sur des feuilles de verre, obtenus par le procédé de flottation (procédé float).

La composition du verre renferme les constituants suivants, pris dans les proportions pondérales ci-après :

| | | | | |
|----|-------------------|---------|--------------------------------|--------|
| 15 | SiO ₂ | 71,05 % | Fe ₂ O ₃ | 0,09 % |
| | Na ₂ O | 13,65 % | Al ₂ O ₃ | 0,65 % |
| | K ₂ O | 0,35 % | SO ₃ | 0,25 % |
| | CaO | 9,90 % | TiO ₂ | 0,017% |
| | MgO | 3,95 % | | |

et présentant les caractéristiques suivantes :

- 20 T_C (Strain point) : 508°C
T_D (Température de ramollissement dilatométrique) : 600°C

- On soumet les feuilles de verre à un traitement thermique par passage dans un four pour obtenir une température de 630°C à la sortie du four. On le laisse refroidir éventuellement jusqu'à température
25 ambiante.

- On procède ensuite à l'opération de trempe chimique. Pour cela, on préchauffe les feuilles de verre jusqu'à une température voisine de celle du bain de sels fondus. Dans une variante, on peut laisser les feuilles de verre refroidir après le traitement thermique
30 jusqu'à une température environ égale à celle du bain de sels fondus. On immerge alors un premier lot de feuilles de verre dans un bain de nitrate de potassium fondu porté à 460°C. La durée d'immersion est de 72 heures. On enlève alors les feuilles de verre traitées du bain de traitement et on les laisse refroidir.

- 35 On mesure alors la contrainte de rupture sur les feuilles de verre traitées. La contrainte de rupture mesure la force nécessaire pour rompre par flexion une masse de verre donnée. On effectue la mesure sur plusieurs feuilles de verre ayant subi le même traitement, et on note les valeurs des contraintes mesurées, et la dispersion.

On immerge un second lot de feuilles de verre traitées thermiquement dans un bain semblage mais à une température de 410°C pendant 8 jours. On effectue les mêmes mesures que pour le premier lot.

A titre de comparaison, on prépare d'autres lots de feuilles de verre issues d'une même fabrication de verre flotté et on les soumet à des traitements différents.

Le lot n° 3 est simplement recuit sans aucun traitement de renforcement.

Le lot n° 4 est soumis à une trempe chimique dans les conditions indiquées précédemment, sans aucun traitement thermique préalable.

Les résultats des mesures de contraintes de rupture sont les suivants :

| | contrainte de rupture en MPa | | | écart type | écart type val.moyenne |
|----------|------------------------------|---------|---------|------------|---------------------------|
| | minimum | maximum | moyenne | | |
| lot n° 1 | 234 | 311 | 261 | 29 | 11 % |
| lot n° 2 | 241 | 313 | 264 | 28 | 10 % |
| lot n° 3 | 39 | 151 | 101 | 25 | 25 % |
| lot n° 4 | 193 | 309 | 232 | 47 | 20 % |

On constate donc que la résistance moyenne à la flexion d'un échantillon traité selon l'invention est augmentée d'environ 12 % par rapport à un échantillon simplement traité chimiquement. En outre, la dispersion mesurée par la valeur de l'écart type rapporté à la résistance moyenne, est réduite d'environ 20 à 11 %.

6

REVENDICATIONS

1. Procédé de renforcement d'un article en verre, caractérisé en ce qu'on soumet un verre comprenant essentiellement les constituants suivants en pourcentages pondéraux :

| | | | | |
|---|-------------------|-----------|--------------------------------|---------|
| 5 | SiO ₂ | 71 à 74 % | Fe ₂ O ₃ | 0 à 1 % |
| | Na ₂ O | 12 à 15 % | Al ₂ O ₃ | 0 à 1 % |
| | K ₂ O | 0 à 1 % | SO ₃ | 0 à 1 % |
| | CaO | 8 à 12 % | TiO ₂ | 0 à 1 % |
| | MgO | 2 à 5 % | | |

- 10 à un traitement thermique qui le porte à une température supérieure à son point de ramollissement dilatométrique (T_D ou température de déformation), puis à une trempe chimique consistant à plonger l'article en verre dans un bain de sels fondus, à une température au moins égale à environ 400°C, mais inférieure à la température de contrainte, pendant une durée au moins égale à 48 heures.

15 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la trempe chimique est effectuée à une température supérieure à 400°C et pendant une durée au moins égale à 6 jours.

- 20 3. Procédé selon une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'article de verre est refroidi après le traitement thermique jusqu'à température ambiante.

4. Procédé selon une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que l'article de verre est refroidi après le traitement thermique jusqu'à une température voisine de celle du bain de sels fondus.

- 25 5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la trempe chimique est effectuée par immersion de l'article en verre dans un bain de sels fondus de potassium.

- 30 6. Article en verre, notamment vitrage de véhicule de transport ou de bâtiment, obtenu d'après le procédé selon une des revendications 1 à 5.

